

Lithium polymer secondary battery

Application Number	01117930	Application Date	2001.05.08
Publication Number	1323075	Publication Date	2001.11.21
Priority Information	JP135104/002000/5/8		
International Classification	H01M10/38;H01M10/40		
Applicant(s) Name	Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.		
Address			
Inventor(s) Name	Morigaki Kenichi;Murata Toshihide;Shibano Seiko		
Patent Agency Code	31100	Patent Agent	zhang mingyu

**Abstract**To obtain highly reliable lithium polymer secondary batteries with charge/discharge cycle characteristics equivalent to those of lithium ion secondary batteries, 70 to 90% of the total void volume of an electrode group formed by laminating the positive electrode, negative electrode and separator is filled with a nonaqueous electrolyte.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/40

H01M 10/38

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01117930.9

[43]公开日 2001 年 11 月 21 日

[11]公开号 CN 1323075A

[22]申请日 2001.5.8 [21]申请号 01117930.9

[30]优先权

[32]2000.5.8 [33]JP [31]135104/2000

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72]发明人 森垣健一 村田年秀

柴野靖幸 江田信夫

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

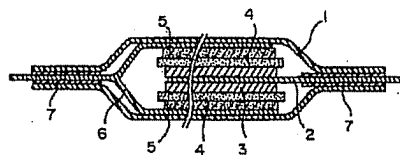
代理人 章鸣玉

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 锂聚合物二次电池

[57]摘要

本发明的锂聚合物二次电池具有可与锂离子二次电池相匹敌的充放电循环特性,且可靠性较高。由正极、负极及隔层层叠而成的电极群的总空隙体积的 70 ~ 90% 被非水电解液填满。



ISSN 1008-4274

丙烯酸酯系聚合物，但这类聚合物存在电化性能不稳定的问题。

据此，本发明的目的是解决与锂离子二次电池相比，锂聚合物二次电池充放电循环特性劣化的问题，提供高可靠性的锂聚合物二次电池。

本发明涉及锂聚合物二次电池，该电池具备由含锂复合氧化物构成的正极、能够可逆地吸藏和释放锂的材料构成的负极和包含无机或有机填充物的隔层层叠而成的电极群，以及包含在所述正极、所述负极和所述隔层中的聚合物材料及非水电解液组成的聚合物电解质，该电池的特征是，所述电极群的总空隙容积的 70~90% 被非水电解液填满。

前述聚合物材料较好为聚偏二氟乙烯或具有偏二氟乙烯单元的共聚物。

此外，前述聚合物材料也可以是在聚氧烯烃基的末端具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的单体的聚合物或具有前述单体单元的共聚物。

图 1 为本发明的锂聚合物二次电池之一例的剖面图。

图 2 为实施例 1 制得的锂聚合物二次电池中被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例和容量维持率之间的关系图。

图 3 为实施例 2 制得的锂聚合物二次电池中被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例和容量维持率之间的关系图。

本发明重点关注锂聚合物二次电池的各构成要素中所包含的非水电解液的量，通过对该量的最优化调整来改善锂聚合物二次电池的充放电循环特性。即，通过将包含在各构成要素中的非水电解液量调整在一定范围内，以抑制因充放电反应时非水电解液的转移而出现的非水电解液的局部化和极板体积的变化。

本发明的锂聚合物二次电池具备由含锂复合氧化物构成的正极，能够可逆地吸藏及释放锂的材料构成的负极，以及包含无机或有机填充物的隔层层叠而成的电极群。前述正极、前述负极及前述隔层中都包含了同种聚合物材料，该聚合物材料经非水电解液的膨润后呈凝胶状态。

为了以非水电解液对电极群中的聚合物材料进行膨润，例如可以将电极群装入电池外壳中后，在该壳中注入非水电解液。非水电解液一注入电池外壳内，非水电解液在浸入电极群的空隙(细孔)的同时使聚合物材料膨润。

图 1 是作为本发明的锂聚合物二次电池之一例的平板型锂聚合物二次电池的剖面图。以下，参考图 1 对本发明的锂聚合物二次电池进行说明。

首先，对图 1 电池的构造进行简单说明。图 1 中，电极群被装在铝/树脂

层压膜制电池外壳 1 中。这里所示的电极群是指在负极板 3 的两侧分别层叠了 1 块正极板 5 及隔层 4 的单电池。本发明对单电池的数量无限定。正极板和负极板上分别连接了铝制正极簧片 6 和铜制簧片 2，各簧片的端部互相不接触，从电池外壳 1 的热熔粘合部分(封口部分)7 引到外部。

- 5 将电极群装入电池外壳 1，在其中注入特定量的非水电解液后，夹紧各簧片，通过设置在电池外壳开口部分的热熔粘合部分 7 来密封锂聚合物二次电池。

本发明的特征是将注入的非水电解液的量控制在一定范围内。即，使电极群的总空隙体积的 70~90% 被注入的非水电解液填满，这样能够大幅度提高锂  
10 聚合物二次电池的充放电循环特性。此外，为了获得优异的充放电循环特性，最好使电极群的总空隙体积的 75~85% 被非水电解液填满。被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例如果不足总空隙体积的 70%，则电池的放电容量不够充分。另一方面，如果超过 90%，则非水电解液随着充放电反应而进行的转移会出现局部化，且极板会发生膨胀，导致电子传递网络的崩溃，使电池容量下  
15 降。

电极群的总空隙体积可通过水银空隙测量仪来测定。此时构成电极群的正极、负极及隔层的水银空隙测定可以分别进行，也可由各构成要素的空隙体积之和来求出电极群的总空隙体积。

依次层叠正极、负极和隔层，再进行加热加压处理使它们形成一体，就制  
20 得了电极群。因此，严格地讲，分别进行电极群各构成要素的水银空隙测定而求得的总空隙体积和形成电极群后再对电极群进行水银空隙测定而求得的值是不同的，但是，可以认为两者差别不大。

按照以下步骤求得电极群的总空隙体积。

(i) 通过水银空隙测量仪测定电极群各构成要素的单位重量的空隙体积  
25 (cc/g) 来求得电极群的总空隙体积。这里，最好采用孔径为 0.01~10 $\mu$ m 的细孔作为测定空隙。这是因为过大的孔即使在电极内不均匀分布，也不会对聚合物材料的膨润产生太大影响，另外，过小的细孔由于非水电解液几乎不能够浸入，所以，也没有必要采用这类孔作为测定空隙。

这里可采用的测定装置包括岛津 Autopour9220(株式会社岛津制作所制)  
30 等。

(ii) 正极、负极及隔层的单位重量空隙体积分别用  $v_1$ (cc/g)、 $v_2$ (cc/g) 及

$v_3(\text{cc/g})$ 表示, 它们的重量分别用  $w_1(\text{g})$ 、 $w_2(\text{g})$  及  $w_3(\text{g})$  表示, 电极群的总空隙体积  $V(\text{cc})$  通过式(1):  $V=v_1 \cdot w_1 + v_2 \cdot w_2 + v_3 \cdot w_3$  求得。

用  $D$  表示非水电解液的比重, 填满所得电极群的总空隙体积  $V(\text{cc})$  的  $X\%$  的非水电解液的量  $W(\text{g})$  可通过式(2):  $W=D \cdot V \cdot X/100$  求得。

5 此外, 如果已知用于各构成要素的材料真密度、各构成要素占整个电极群的重量比、各构成要素的重量和体积、整个电极群的重量和体积, 通过计算也能够求得电极群的总空隙体积。另外, 可以确认, 不论采用何种方法, 求得的电极群的总空隙体积值大致相同。

10 以下, 对正极、负极及隔层的典型例进行说明。本发明的特征是使非水电解液的用量达到最适化, 通过适当选择正极及负极活性物质的种类、非水电解液种类及聚合物材料的种类等, 都能够获得本发明的效果。本发明适用于所有将电极群装入电池外壳后, 注入非水电解液使电极群中的聚合物材料膨润的锂聚合物二次电池。

15 本发明的锂聚合物二次电池的正极中包含含锂复合氧化物及能凝胶化的聚合物材料。两者的含量比最好是, 对应于 100 重量份含锂复合氧化物, 含有 5~30 重量份聚合物材料。

前述含锂复合氧化物可采用  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$  等, 它们可单独使用, 也可 2 种以上组合使用。

20 前述聚合物材料可采用聚偏二氟乙烯或具有偏二氟乙烯单元的共聚物。具体包括偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。它们可单独使用, 也可 2 种以上组合使用。

具体来讲, 聚氧烯烃基包括聚氧乙烯基和聚氧丙烯基等。它们可单独使用, 也可 2 种以上组合使用。此外, 聚氧烯烃基也可带有支链结构。

25 使聚氧烯烃末端的  $\text{OH}$  基和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯反应, 只要使其酯化, 就能够获得所希望的单体。酯化时, 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯可采用 1 种, 也可 2 种以上组合使用。

一般, 将糊状的正极合剂涂布在铝箔等正极集电体上, 经过干燥、压延, 再按照规定尺寸剪切, 就能够获得正极。

30 正极合剂可采用由作为正极活性物质的含锂复合氧化物、作为导电剂的炭黑及作为聚合物材料的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的  $N$ -甲基吡咯烷酮溶液组成的混合物等。除了  $N$ -甲基吡咯烷酮之外, 还可采用丙酮和  $N$ -甲基吡咯烷

酮的混合溶剂等。另外，还可在混合物中添加作为增塑剂的邻苯二甲酸二丁酯。

本发明的锂聚合物二次电池的负极中包含能够可逆地吸藏和释放锂的材料及聚合物材料。两者的含量比最好是，对应于 100 重量份能够可逆地吸藏和释放锂的材料，包含 5~30 重量份的聚合物材料。

能够可逆地吸藏和释放锂的材料可采用天然石墨、人造石墨、石墨化碳纤维等碳材，包含 Si、Sn、Al、B、Ge、P、Pb 等元素的合金及氧化物， $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  等氮化物。它们可单独使用，也可 2 种以上组合使用。所用聚合物材料最好和正极所用材料相同。

一般，将糊状的负极合剂涂布在铜箔等负极集电体上，经过干燥、压延，再按照规定尺寸剪切，就能够获得负极。

负极合剂可采用由作为负极活性物质的球状石墨及作为聚合物材料的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的 N-甲基吡咯烷酮溶液组成的混合物等。除了 N-甲基吡咯烷酮之外，还可采用丙酮和 N-甲基吡咯烷酮的混合溶剂等。另外，还可在混合物中添加作为增塑剂的邻苯二甲酸二丁酯。

本发明的锂聚合物二次电池的隔层中包含无机或有机填充物及聚合物材料。两者的含量比是，对应于 100 重量份无机或有机填充物，包含 20~250 重量份的聚合物材料。

在制作图 1 所示电池时，仅在正极集电体的一面涂布正极合剂，但在负极集电体的两面都涂上了负极合剂。

无机填充物可采用二氧化硅微粒等。有机填充物可采用聚丙烯短纤维和聚苯乙烯小珠（小颗粒）。它们可单独使用，也可 2 种以上组合使用。此外，最好预先对二氧化硅进行过疏水化处理。

聚合物材料最好采用与正极同样的材料。

和正极合剂及负极合剂一样，使二氧化硅微粒分散在聚合物材料的 N-甲基吡咯烷酮溶液等中，调制成糊状，再将糊状物涂布在玻璃板或聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，干燥、压延后，按照规定尺寸剪切，就可获得隔层。除了 N-甲基吡咯烷酮之外，还可采用丙酮和 N-甲基吡咯烷酮的混合溶剂等。另外，还可在分散液中添加作为增塑剂的邻苯二甲酸二丁酯。

首先，用隔层夹紧在集电体两面涂布了负极合剂的负极两侧，再用正极夹紧，对它们进行热压粘合处理后就能够获得电极群。在合剂中添加了作为增塑

剂的邻苯二甲酸二丁酯的情况下，用乙醚等溶剂从电极群中萃取出邻苯二甲酸二丁酯后，真空干燥除去溶剂。然后，将该电极群装入电池外壳，在外壳开口处注入电解液后，热熔粘结密封开口部分，获得平板型锂聚合物二次电池。

本发明中，对电极群的形态无特别限定，除了上述平板型电极群之外，还可以是折叠式电极群，卷绕式电极群。除了平板型电池之外，还包括圆筒型电池和纽扣型电池等。

以下，以实施例为基础，对本发明的锂聚合物二次电池进行具体说明，但本发明并不仅限于此。

## 10 实施例 1

采用作为正极活性物质的锂钴复合氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 和作为负极活性物质的球状石墨，制得图 1 所示平板型锂聚合物二次电池。

使按照 90: 10 的重量比混合作为活性物质的  $\text{LiCoO}_2$  和作为导电剂的乙炔炭黑而获得的混合物、作为聚合物材料的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、邻苯二甲酸二丁酯及 N-甲基吡咯烷酮按照 8: 2: 1: 9 的重量比混合而获得正极合剂。将该正极合剂涂布在铝箔集电体的一面上，干燥压延后剪切，获得正极。

按照 8: 2: 1: 9 的重量比混合球状石墨粉末、与上述同样的聚合物材料、邻苯二甲酸二丁酯及 N-甲基吡咯烷酮，获得负极合剂。将该负极合剂涂布在铜箔集电体的两面，干燥压延后剪切，获得负极。

20 按照 1: 2: 2: 3 的重量比混合经过疏水化处理的二氧化硅微细粉末、与上述同样的聚合物材料、邻苯二甲酸二丁酯及 N-甲基吡咯烷酮后，将该混合物涂布在玻璃板上，干燥压延后剪切，获得隔层。

首先，用隔层夹紧所得负极，再用正极夹紧，加热加压使它们粘合在一起后，在正极及负极上连接各电极簧片，获得电极群。然后，以乙醚为溶剂将邻苯二甲酸二丁酯从电极群中萃取出，再于  $80^\circ\text{C}$  进行真空干燥，除去溶剂和水。

25 另外，也可和前述一样准备好正极、负极及隔层，再以乙醚为溶剂分别从其中萃取出邻苯二甲酸二丁酯，然后，于  $80^\circ\text{C}$  进行真空干燥，除去溶剂和水，准备用作空隙体积测定用试样。

用岛津 Autopour9220 对各试样进行水银空隙测定，求得各试样单位重量的孔径为  $0.01\sim 10\mu\text{m}$  的空隙体积 ( $\text{cc/g}$ )。由该空隙体积 ( $\text{cc/g}$ )，构成电极群的正极、负极及隔层重量，求得电极群的总空隙体积 ( $\text{cc}$ )。

在按照 1: 3 的体积比混合而成的碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲酯的混合溶剂中溶解作为电解质的  $\text{LiPF}_6$ , 使其浓度为  $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ , 将该溶液作为非水电解液使用, 该非水电解液的比重为 1.23。由该非水电解液的比重、其注入量和电极群的空隙体积, 求得被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例。

- 5 将经过干燥的电极群装入铝/树脂层压薄膜制电池外壳内, 在其中注入规定量的非水电解液后, 一边进行脱气处理一边通过加热使树脂熔融而粘合密封电池外壳的开口部分, 获得锂聚合物二次电池。

改变非水电解液的注入量, 检测被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例和容量维持率间的关系, 其结果如图 2 所示。图 2 中, ○表示本发明的实施  
10 例, △表示比较例。

容量维持率是指在  $20^\circ\text{C}$ 、充电终止电压为 4.2V、放电终止电压为 3.0V 及 1 小时的额定电流条件下反复进行充放电, 循环 100 次时的容量对初期容量的维持率(%)。

从图 2 可知, 被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例为 75% 和 62%  
15 时的容量维持率几乎相等。但是, 同比例为 62% 时, 电池设计容量的利用率仅为 70% 左右, 实用性较低。要使电池设计容量的利用率达到 95% 以上, 同比例必须在 70% 以上。

另一方面, 如果同比例超过 90%, 则充放电循环特性的劣化严重, 还可能  
20 出现漏液现象。

## 实施例 2

首先, 按照 100: 0.5 的重量比, 混合以聚氧乙烯基为主链、两个末端基团上带有甲基丙烯酸酯基的二甲基丙烯酸酯系单体和作为其聚合引发剂的 2,2'-偶氮异丁腈, 将所得混合物作为凝胶化聚合物材料的前体。

- 25 然后, 按照 90: 10 的重量比混合作为活性物质的  $\text{LiCoO}_2$  和作为导电剂的乙炔炭黑获得混合物, 将 10g 该混合物分散于按照 2: 8 的重量比混合聚合物材料前体和 N-甲基吡咯烷酮而形成的溶液中, 获得正极合剂。将该正极合剂涂布在铝箔集电体的一面上, 减压下加热至  $70^\circ\text{C}$ , 使聚合物材料前体固化(部分聚合)后除去溶剂, 再剪切获得正极。

- 30 按照 10: 2: 8 的重量比混合球状石墨粉末、聚合物材料前体及 N-甲基吡咯烷酮, 获得负极合剂。将该负极合剂涂布在铜箔集电体的两面, 减压下加热



到 70℃，使聚合物材料前体固化后除去溶剂，再剪切获得负极。

在规格为目付 15g/m<sup>2</sup> (65g/m<sup>2</sup>) 的聚丙烯制非织造布上涂布上述聚合物材料前体 20g，减压下加热到 70℃，使聚合物材料前体固化(部分聚合)后除去溶剂，再剪切获得隔层。

- 5 除了采用上述正极、负极和隔层，并在 90℃ 的温度下进行热处理之外，其他操作都与实施例 1 相同，组装得电极群。

即，本实施例是将包含溶剂的电极合剂涂布在集电体后，使合剂中的聚合物材料前体聚合而形成聚合物材料的例子。

- 10 以下，与实施例 1 同样，准备好正极、负极及隔层的空隙测定用试样，求得空隙体积，再求得电极群的总空隙体积。

在按照 1: 3 的体积比混合而成的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中溶解作为电解质的锂·二(五氟乙磺酰亚胺) (Li (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)，使其浓度为 1mol/dm<sup>3</sup>，将该溶液作为非水电解液使用。

- 15 改变非水电解液的注入量，与实施例 1 同样，检测被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例和容量维持率间的关系，其结果如图 3 所示。图 3 中，○ 表示本发明的实施例，△ 表示比较例。

- 20 图 3 表示本发明将包含溶剂的电极合剂涂布在集电体后，使合剂中的聚合物材料前体聚合而制得的锂聚合物二次电池也同样有效。此外，从图 3 还可看出，尤其当被非水电解液填满的电极群的空隙体积比例为 75%~85% 时，能够获得良好的充放电循环特性。

本发明能够防止充放电循环时电极群的体积变化和非水电解液的局部化，其结果是，能够获得具有良好充放电循环特性和高可靠性的锂聚合物二次电池。

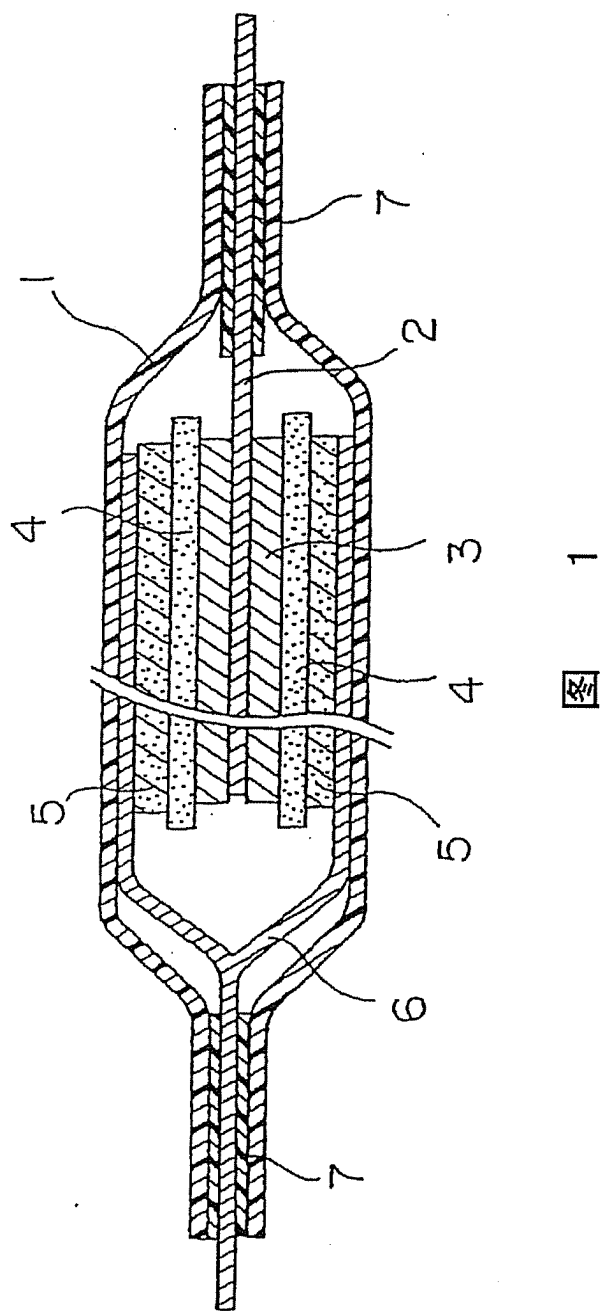


图 1

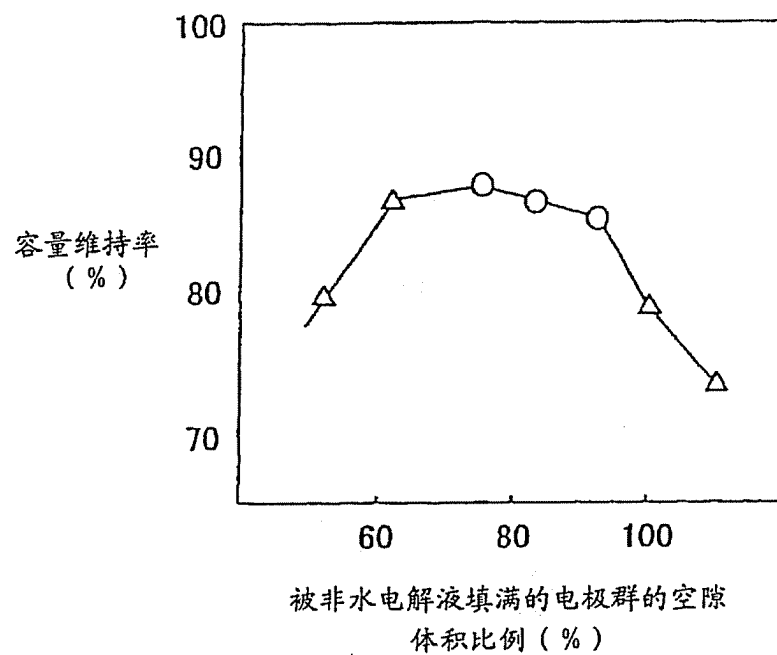


图 2

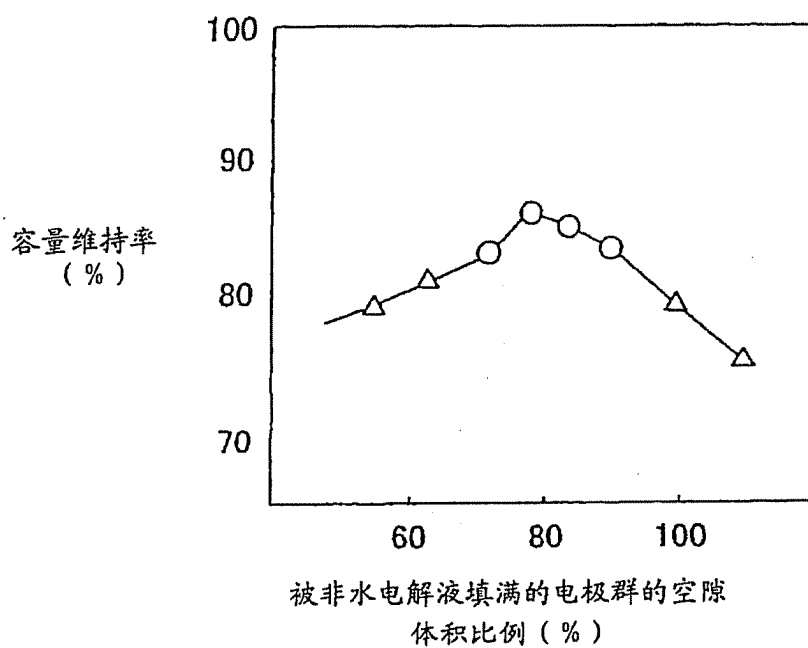


图 3